

RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2002338805

Publication date: 2002-11-27

Inventor: MIYOSHI TAKAAKI

Applicant: ASAHI CHEMICAL CORP

Classification:

- international: **C08L77/00; C08L77/00;** (IPC1-7):
C08L77/00; C08L53/00;
C08L71/12; C08L71/12;
C08L77/00; C08L91/08

- European:

Application number: JP20010149447 20010518

Priority number(s): JP20010149447 20010518

Report a data error here

Abstract of **JP2002338805**

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the plane impact resistance and recyclability of an annealed polyamide-polyphenylene ether mixture.

SOLUTION: The resin composition is a mixture comprising a polyamide, polyphenylene ether, and an impact modifier. In the composition, at least half the particles dispersed in the composition have diameters of 1.0 μm or lower. The concentration of terminal groups of the polyamide, the concentration of terminal groups of the polyphenylene ether, and the ratio of these concentrations are set each in a specified range.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-338805
(P2002-338805A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 77/00	Z A B	C 0 8 L 77/00	Z A B 4 J 0 0 2
// (C 0 8 L 77/00			
71: 12		C 0 8 L 71: 12	
53: 00)		53: 00	
(C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 91: 08	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-149447(P2001-149447)

(22) 出願日 平成13年5月18日 (2001. 5. 18)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 三好 貴章

千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式
会社内

Fターム(参考) 4J002 AC013 AE044 BB003 BC053

BH013 BN123 CF093 CH072

CK023 CL011 CL031 CL051

CL073 FD010 FD040 FD110

FD130 GX00 GQ00

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリアミド-ポリフェニレンエーテル混合物
のアニール後の面衝撃性及びリサイクル性を向上させ
る。

【解決手段】 分散粒子の半数以上が1.0 μ m以下の
分散径で分散したポリアミド、ポリフェニレンエーテ
ル、衝撃改良材を含む混合物のポリアミド及びポリフェ
ニレンエーテルの各末端基の濃度及び両者の濃度比を特
定の範囲にする樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアミド50～95重量部、
(B) ポリフェニレンエーテル5～50重量部の合計100重量部に対し(C) 衝撃改良材1～30重量部を含み、(A) 成分の連続相中に、(C) 成分を内包する(B) 成分粒子が分散している分散形態を有し、その(B) 成分の分散粒子の半数以上が1.0 μ m以下の分散径で分散し、更に(A) 成分と(B) 成分の各末端基の濃度及び両者の濃度比が下式を満足する範囲にある事

を特徴とする樹脂組成物。

$[NH_2] = 20 \sim 80$ ミリ等量/kg

$[OH] = 20 \sim 80$ ミリ等量/kg

$[NH_2] / [OH] = 0.3 \sim 2.0$

〔上式で、 $[OH]$ は(B) ポリフェニレンエーテルの末端OH基濃度(単位: ミリ等量/kg)、 $[NH_2]$ は(A) ポリアミドの末端アミノ基濃度(単位: ミリ等量/kg)を表す。〕

【請求項2】 (B) ポリフェニレンエーテルの末端OH基濃度 $[OH]$ と(A) ポリアミドの末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ の比が0.2～1.3の範囲である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 (A) ポリアミドの末端アミノ基濃度 $[NH_2]$ が25～60ミリ等量/kgの範囲である請求項1あるいは2のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項4】 (B) 及び(C) 成分の分散粒子の半数以上が0.7 μ m以下の分散径で分散している請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】 (C) 成分の衝撃改良材が、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック(a) と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック(b) から構成されるブロック共重合体であって、該ブロック共重合体の各ブロックの結合形式がa b a型、a b a b型の中から選ばれる1種以上であるブロック共重合体、及び、その水素添加物から選ばれる1種以上である請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】 (C) 成分の衝撃改良材が、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック(a) と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック(b) から構成されるa b a b型ブロック共重合体及び/またはその水素添加物である請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項7】 (C) 成分の衝撃改良材が、パラフィンを主成分とするオイルをあらかじめ混合した衝撃改良材であり、該パラフィンを主成分とするオイルの量が衝撃改良材100重量部に対して、70重量部以下の量である請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項8】 (A) 成分のポリアミドの数平均分子量が、14,000以下である請求項1～7のいずれかに記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アニール後の面衝撃性及びリサイクル性に優れた樹脂組成物に関する。本発明の組成物は、電気・電子部品、OA部品、車両部品、機械部品などの幅広い分野に好適に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンエーテル系樹脂は機械的性質、電気的性質及び耐熱性が優れており、しかも寸法安定性が優れるため広い範囲で用いられているが、単独では成形加工性が劣っており、これを改良するために、ポリアミドを配合する技術が特公昭45-997号公報に提案され、現在では非常に様々な用途に用いられる材料となっている。

【0003】 近年になり自動車の外装材料に、ポリアミド/ポリフェニレンエーテル系アロイを使用しようとする試みがさかんに検討されている。ところが、これら自動車の外装材料は、オンライン塗装工程で200℃近い環境にさらされるため、樹脂の面衝撃強度が大きく低下してしまうという問題点があった。衝撃強度の改善の為に、例えば、特開昭64-79258号公報には、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ビニル芳香族-オレフィンブロック共重合体からなる組成物のポリフェニレンエーテルとビニル芳香族-オレフィンブロック共重合体を特定の分散径に制御する技術が開示されている。

【0004】 しかしながら、上記技術ではアイゾッド衝撃強度は改善するものの、面衝撃強度の改善は充分ではない。また、最近の環境意識の高まりを受けて、リサイクル性も同時に要求されるようになってきている。リサイクル性の改善のために例えば、特開平5-306365号公報及び、特開平6-141443号公報には各種添加剤を添加してリサイクル性を高める技術が開示されている。しかし、上記した技術では、添加した成分がブリードアウトする等の問題点があり、市場からは添加剤に頼ることなくリサイクル性を高めた材料が要求されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述したような従来技術では解決できなかった問題点を解消しようとするものである。すなわち、本発明はアニール後の面衝撃性及びリサイクル性に優れた樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するため検討を重ねた結果、驚くべき事にポリアミドの連続相中にポリフェニレンエーテルを特定の分散状態で分散させ、更にポリフェニレンエーテルとポリアミドのそれぞれの末端基濃度とそれらの末端基濃度比を特定の範囲に限定することにより、アニール後の面衝撃性及びリサイクル性に優れた樹脂組成物が得られること

を見だし本発明に到達した。すなわち本発明は、

(A) ポリアミド50～95重量部、(B) ポリフェニレンエーテル5～50重量部の合計100重量部に対し
(C) 衝撃改良材1～30重量部を含み、(A)成分の連続相中に、(C)成分を内包する(B)成分粒子が分散している分散形態を有し、その(B)成分の分散粒子の半数以上が1.0 μ m以下の分散径で分散し、更に
(A)成分と(B)成分の各末端基の濃度及び両者の濃度比が下式を満足する範囲にある事の特徴とする樹脂組成物に関する。

【0007】 $[\text{NH}_2] = 20 \sim 80 \text{ ミリ等量/k g}$

$[\text{OH}] = 20 \sim 80 \text{ ミリ等量/k g}$

$[\text{NH}_2] / [\text{OH}] = 0.3 \sim 2.0$

〔上式で、 $[\text{OH}]$ は(B)ポリフェニレンエーテルの末端OH基濃度(単位:ミリ等量/k g)、 $[\text{NH}_2]$ は(A)ポリアミドの末端アミノ基濃度(単位:ミリ等量/k g)を表す。〕

以下本発明について詳細に説明する。

【0008】本発明で使用する事の出来る(A)ポリアミドの種類としては、ポリマー主鎖に、アミド結合
〔 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 〕を有するものであれば、いずれも使用する事ができる。一般にポリアミドは、ラクタム類の開環重合、ジアミンとジカルボン酸の重縮合、アミノカルボン酸の重縮合などによって得られるが、これらに限定されるものではない。

【0009】上記ジアミンとしては大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジアミンが挙げられ、具体例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルナノメチレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンが挙げられる。

【0010】ジカルボン酸としては、大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジカルボン酸が挙げられ、具体例としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1,1,3-トリデカン二酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などが挙げられる。ラクタム類としては、具体的には ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、 ω -ラウロラクタムなどが挙げられる。

【0011】また、アミノカルボン酸としては、具体的には ϵ -アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、13-アミノトリデカン酸などが挙げられる。本発明においては、

これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、アミノカルボン酸は、単独あるいは二種以上の混合物にして重縮合を行って得られる共重合ポリアミド類はいずれも使用することができる。

【0012】また、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、アミノカルボン酸を重合反応機内で低分子量のオリゴマーの段階まで重合し、押出機等で高分子量化したものが好適に使用することができる。特に本発明で有用に用いることのできる(A)ポリアミドとしては、
10 ポリアミド6、ポリアミド6,6、ポリアミド4,6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6,10、ポリアミド6,12、ポリアミド6/6,6、ポリアミド6/6,12、ポリアミドMXD,6(MXD:m-キシリレンジアミン)、ポリアミド6/MXD,6、ポリアミド6,6/MXD,6、ポリアミド6,T、ポリアミド6,1、ポリアミド6/6,T、ポリアミド6/6,1、ポリアミド6,6/6,T、ポリアミド6,6/6,1、ポリアミド6/6,T/6,1、ポリアミド6,6/6,T/6,1、ポリアミド6/12/6,T、ポリアミド6,6/12/6,T、ポリアミド6/12/6,1、ポリアミド6,6/12/6,1などが挙げられ、複数のポリアミドを押出機等で共重合化したポリアミド類も使用することができる。

【0013】これらは、もちろん2種以上組み合わせ使用しても構わない。本発明で使用する(A)ポリアミドの好ましい数平均分子量は5,000～100,000であり、より好ましくは7,000～30,000、最も好ましくは8,000～14,000である。本発明における(A)ポリアミドは、分子量の異なる複数のポリアミドの混合物であっても良い。例えば数平均分子量10,000以下の低分子量ポリアミドと、30,000以上の高分子量ポリアミドとの混合物、数平均分子量10,000以下の低分子量ポリアミドと、15,000程度の一般的なポリアミドとの混合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、異種のポリアミドで分子量の異なるものを混合しても、もちろん構わない。

【0014】ポリアミドは末端基として一般にアミノ基とカルボキシル基を有している。本発明においては用いることのできる(A)ポリアミドの末端アミノ基濃度
40 $[\text{NH}_2]$ は20～80ミリ等量/k gの範囲内である必要がある。より好ましくは、25～60ミリ等量/k gの範囲内である。末端アミノ基濃度が20ミリ当量/k g未満では、樹脂組成物の耐衝撃性が低下するという問題点が生じる。また、80ミリ当量/k gを上回ると、リワーク後の耐衝撃性が低下するという問題点が生じる。

【0015】末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ に関しては特に制限はないが、好ましい範囲としては、50～150ミリ等量/k gである。末端カルボキシル基濃

度が150ミリ当量/kgを上回ると、アニール後の面衝撃強度が低下するという問題点が生じる。また、逆に50ミリ当量/kg未満では、組成物の流動性が大きく低下するという問題が生じる。また、末端基濃度の異なる複数のポリアミドを用いた場合の末端基濃度は、その平均をもって表す。

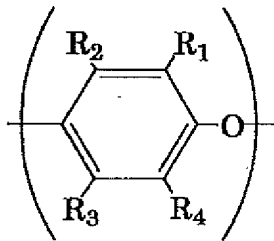
【0016】一般的にポリアミド/ポリフェニレンエーテル系アロイにおいては、カルボキシル基濃度がアミノ基濃度を上回ると、耐衝撃性が低下し、流動性が向上する事が知られており、逆にアミノ基濃度がカルボキシル基濃度を上回ると耐衝撃性が向上し、流動性が低下する事が知られている。これら末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ と末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ の好ましい比は $[\text{NH}_2]/[\text{COOH}]$ 比で、6/4~1/9であり、より好ましくは5/5~2/8、更に好ましくは4/6~2/8である。

【0017】これらポリアミドの末端基の調整方法は、当業者には明らかであるような公知の方法を用いればよい。例えばポリアミドの重合時にジアミン類やジカルボン酸類の添加、モノカルボン酸の添加などが挙げられる。本発明における(A)ポリアミドは、末端基濃度の異なる複数のポリアミドの混合物であってももちろん構わない。更に、ポリアミドに添加しても良いとされている公知の添加剤等もポリアミド100重量部に対して10重量部未満の量で添加しても構わない。本発明で利用できる(B)ポリフェニレンエーテルとは、式(1)の構造単位からなる、ホモ重合体及び/または共重合体である。

【0018】

【化1】

式(1)



【0019】 $[\text{R}_1, \text{R}_4]$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ(但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている)を表わし、 $[\text{R}_2, \text{R}_3]$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ(但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている)を表わす。】

【0020】本発明の(B)ポリフェニレンエーテルの

具体的な例としては、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、さらに2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。

【0021】本発明で用いる(B)ポリフェニレンエーテルの製造方法は公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3306874号明細書記載されているように第一塩化銅とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2,6-ジメチルフェノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3306875号明細書、同第3257357号明細書及び同第3257358号明細書、特公昭52-17880号公報及び特開昭50-51197号公報及び同63-152628号公報等に記載された方法で容易に製造できる。

【0022】本発明で使用するこのできる(B)ポリフェニレンエーテルの還元粘度(0.5g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)は、0.15~0.70dl/gの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.20~0.60dl/gの範囲、より好ましくは0.40~0.55dl/gの範囲である。これらは、2種以上の還元粘度の異なるポリフェニレンエーテルをブレンドしたものであっても、何ら問題なく使用することができる。例えば、還元粘度0.45dl/g以下のポリフェニレンエーテルと還元粘度0.50dl/g以上のポリフェニレンエーテルの混合物、還元粘度0.40dl/g以下の低分子量ポリフェニレンエーテルと還元粘度0.50dl/g以上のポリフェニレンエーテルの混合物等が挙げられるが、もちろん、これらに限定されることはない。

【0023】ポリフェニレンエーテルは活性末端基として、フェノール性OH基を有しているが、本発明において使用するポリフェニレンエーテルの末端OH基濃度

$[\text{OH}]$ は20~80ミリ等量/kgの範囲内にある必要がある。また、末端基濃度の異なる複数のポリフェニレンエーテルを用いた場合の末端基濃度は、その平均をもって表す。末端OH基濃度が20ミリ当量/kg未満では、ポリアミドとの相溶性が低下するという問題点が生じる。また、80ミリ当量/kgを上回ると、リワーク後の耐衝撃性が低下するという問題点が生じる。

【0024】これら末端OH基濃度の調整方法は当業者には明らかであるような公知の方法を用いればよい。例えば、ポリフェニレンエーテルの重合時の副生成物であるジフェノキノン等のキノン類の共存下での加熱処理、ビスフェノール化合物の共存下に酸化カップリング重合を行うこと等が挙げられる。また、本発明に使用できる

(B) ポリフェニレンエーテルは、重合溶媒に起因する有機溶剤が、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して5重量%未満の量で残存していても構わない。これら重合溶媒に起因する有機溶剤は、重合後の乾燥工程で完全に除去するのは困難であり、通常数百ppmから数%の範囲で残存しているものである。ここでいう重合溶媒に起因する有機溶媒としては、トルエン、キシレンの各異性体、エチルベンゼン、炭素数1~5アルコール類、クロロホルム、ジクロロメタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の1種以上が挙げられる。

【0025】また、本発明で使用できる(B)ポリフェニレンエーテルは、全部又は一部が変性されたポリフェニレンエーテルであっても構わない。ここでいう変性されたポリフェニレンエーテルとは、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する、少なくとも1種の変性化合物で変性されたポリフェニレンエーテルを指す。

【0026】該変性されたポリフェニレンエーテルの製法としては、(1)ラジカル開始剤の存在下、非存在下で100℃以上、ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の範囲の温度でポリフェニレンエーテルを溶解させることなく変性化合物と反応させる方法、(2)ラジカル開始剤の存在下、非存在下でポリフェニレンエーテルのガラス転移温度以上360℃以下の範囲の温度で変性化合物と溶解混練し反応させる方法、(3)ラジカル開始剤の存在下、非存在下でポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の温度で、ポリフェニレンエーテルと変性化合物を溶液中で反応させる方法等が挙げられ、これらいずれの方法でも構わないが、(1)及び、(2)の方法が好ましい。

【0027】次に分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する少なくとも1種の変性化合物について具体的に説明する。分子内に炭素-炭素二重結合とカルボン酸基、酸無水物基を同時に有する変性化合物としては、マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物などが挙げられる。特にフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が良好で、フマル酸、無水マレイン酸が特に好ましい。

【0028】また、これら不飽和ジカルボン酸のカルボ

キシル基の、1個または2個のカルボキシル基がエステルになっているものも使用可能である。分子内に炭素-炭素二重結合とグリシジル基を同時に有する変性化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、エポキシ化天然油脂等が挙げられる。これらの中でグリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートが特に好ましい。

【0029】分子内に炭素-炭素二重結合と水酸基を同時に有する変性化合物としては、アリルアルコール、4-ペンテン-1-オール、1,4-ペンタジエン-3-オールなどの一般式 $C_nH_{2n-3}OH$ (nは正の整数)の不飽和アルコール、一般式 $C_nH_{2n-3}OH$ 、 $C_nH_{2n-7}OH$ (nは正の整数)等の不飽和アルコール等が挙げられる。上述した変性化合物は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0030】変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際の変性化合物の添加量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、更に好ましくは0.3~5重量部である。ラジカル開始剤を用いて変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際の好ましいラジカル開始剤の量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して0.001~1重量部である。

【0031】また、変性されたポリフェニレンエーテル中の変性化合物の付加率は、0.01~5重量%が好ましい。より好ましくは0.1~3重量%である。該変性されたポリフェニレンエーテル中には、未反応の変性化合物及び/または、変性化合物の重合体が残存していても構わない。変性されたポリフェニレンエーテル中に残存する変性化合物及び/または、変性化合物の重合体の量を減少させるために、該変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際に、必要に応じてアミド結合及び/またはアミノ基を有する化合物を添加しても構わない。

【0032】ここでいうアミド結合を有する化合物とは、分子構造中にアミド結合($-NH-C(=O)-$)構造を有する化合物であり、アミノ基を有する化合物とは末端に($-NH_2$)構造を有する化合物である。これら化合物の具体例としては、オクチルアミン、ノニルアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族アミン類、アニリン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン等の芳香族アミン類、上記アミン類とカルボン酸、ジカルボン酸等との反応物、ε-カプロラクタム等のラクタム類及び、ポリアミド樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】これらアミド結合またはアミノ基を有する化合物を添加する際の好ましい添加量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対し0.001~5重量部である。好ましくは0.01~1重量部、より好ましくは0.01~0.1重量部である。また、本発明では、ス

10

20

30

40

50

チレン系熱可塑性樹脂を(A)ポリアミドと(B)ポリフェニレンエーテルの合計100重量部に対し、50重量部未満の量であれば配合しても構わない。

【0034】本発明でいうスチレン系熱可塑性樹脂とは、ホモポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(HIPS)、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、スチレン-ゴム質重合体-アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂)、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-エチレンブチレン共重合体、スチレン-エチレンプロピレン共重合体等が挙げられる。更に、ポリフェニレンエーテルに添加しても良いとされている公知の添加剤等もポリフェニレンエーテル100重量部に対して10重量部未満の量で添加しても構わない。

【0035】本発明において、(A)ポリアミドの末端アミノ基濃度と(B)ポリフェニレンエーテルの末端OH基濃度の濃度比が下式を満足する事が重要である。

$$[\text{NH}_2]/[\text{OH}] = 0.3 \sim 2.0$$

[上式で、[OH]は(B)ポリフェニレンエーテルの末端OH基濃度(単位:ミリ等量/kg)、[NH₂]は(A)ポリアミドの末端アミノ基濃度(単位:ミリ等量/kg)を表す。]

この[NH₂]/[OH]濃度比が規定の範囲を外れると、アニール後の面衝撃強度及びリサイクル性に劣るようになる。

【0036】また、(A)ポリアミドの末端カルボキシル基濃度と(B)ポリフェニレンエーテルの末端OH基濃度の濃度比には、特に制限はないが下式を満足する事が好ましい。

$$[\text{COOH}]/[\text{OH}] = 0.2 \sim 1.3$$

[上式で、[OH]は(B)ポリフェニレンエーテルの末端OH基濃度(単位:ミリ等量/kg)、[COOH]は(A)ポリアミドの末端カルボキシル基濃度(単位:ミリ等量/kg)を表す。]

【0037】本発明で使用する事のできる(C)衝撃改良材とは、室温(23℃)において弾性体である天然及び合成の重合体物質である。この具体例としては、天然ゴム、共役ジエン化合物重合体、芳香族化合物-共役ジエン共重合体、芳香族化合物-共役ジエン共重合体の水素添加物、ポリオレフィン、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー及び、アクリル酸エステル系コアシェル共重合体等が挙げられる。これらの中でも、芳香族化合物-共役ジエン共重合体、芳香族化合物-共役ジエン共重合体の水素添加物及び、ポリオレフィンが好ましく、芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体及び、芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体の水素添加物が最も好ましい。

【0038】ここでいう芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体とは、芳香族ビニル化合物を主体とする重

合体ブロック(a)と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック(b)から構成されるブロック共重合体であり、各ブロックの結合形式がab型、aba型、abab型のいずれかであるブロック共重合体が好ましく、より好ましくは、aba型、abab型である。更にはabab型が最も好ましい。

【0039】また、ブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との重量比は、10/90~70/30であることが望ましい。より好ましくは、15/85~55/45であり、最も好ましくは20/80~45/55である。更に、これらは芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との重量比が異なるものを2種以上ブレンドしても構わない。芳香族ビニル化合物の具体例としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもスチレンが特に好ましい。

【0040】共役ジエン化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、ビベリレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。ブロック共重合体の共役ジエン化合物としてブタジエンを使用する場合は、ポリブタジエンブロック部分のミクロ構造は1,2-ビニル含量もしくは1,2-ビニル含量と3,4-ビニル含量の合計量が5~80%が好ましく、さらには10~50%が好ましく、15~40%が最も好ましい。

【0041】また、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体の水素添加物とは、上述の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体を水素添加処理することにより、ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの脂肪族二重結合を0を越えて100%の範囲で制御したものをいう。該ブロック共重合体の水素添加物の好ましい水素添加率は50%以上であり、より好ましくは80%以上、最も好ましくは98%以上である。

【0042】また、本発明における芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体及びその水素添加物の分子量としては、昭和電工製GPC装置[SYSTEM21]で、クロロホルムを溶媒とし、40℃、ポリスチレンスタンダードで測定した数平均分子量(M_n)が、10,000~500,000のものが好ましく、40,000~250,000のものが最も好ましい。これら芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体は、結合形式の異なるもの、分子量の異なるもの、芳香族ビニル化合物種の異なるもの、共役ジエン化合物種の異なるもの、1,2-ビニル含量もしくは1,2-ビニル含量と3,4-ビニル含量の異なるもの、芳香族ビニル化合物成分含有量の異なるもの、水素添加率の異なるもの等を2種以上を混合して用いても構わない。

【0043】また、本発明で使用する(C)衝撃改良材は、全部又は一部が変性された衝撃改良材であっても構わない。ここでいう変性された(C)衝撃改良材とは、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する、少なくとも1種の変性化合物で変性された衝撃改良材を指す。

【0044】該変性された衝撃改良材の製法としては、

(1) ラジカル開始剤の存在下、非存在下で衝撃改良材の軟化点温度以上250℃以下の範囲の温度で変性化合物と熔融混練し反応させる方法、(2) ラジカル開始剤の存在下、非存在下で衝撃改良材の軟化点以下の温度で、衝撃改良材と変性化合物を溶液中で反応させる方法、(3) ラジカル開始剤の存在下、非存在下で衝撃改良材の軟化点以下の温度で、衝撃改良材と変性化合物を溶融させることなく反応させる方法等が挙げられ、これらいずれの方法でも構わないが、(1)の方法が好ましく、更には(1)の中でもラジカル開始剤存在下で行う方法が最も好ましい。

【0045】ここでいう分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する少なくとも1種の変性化合物とは、変性されたポリフェニレンエーテルで述べた変性化合物と同じである。また、本発明の(C)衝撃改良材中には、パラフィンの主成分とするオイルをあらかじめ混合したものを用いても構わない。パラフィンを主成分とするオイルをあらかじめ混合する事により、アニール後の面衝撃強度を、さらに向上させることができ、非常に有用である。

【0046】この際の好ましいパラフィンを主成分とするオイルの量は衝撃改良材100重量部に対して、70重量部以下である。70重量部以上混合すると取り扱い性に劣る。ここでいうパラフィンを主成分とするオイルとは、芳香環含有化合物、ナフテン環含有化合物及び、パラフィン系化合物の三者が組み合わさった重量平均分子量500~10000の範囲の炭化水素系化合物の混合物であり、パラフィン系化合物の含有量が50重量%以上のものである。

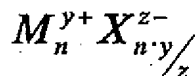
【0047】より好ましくは、パラフィン系化合物が50~90重量%、ナフテン環含有化合物が10~40重量%、芳香環含有化合物が5重量%以下のものである。これら、パラフィンを主成分とするオイルは市販されており、例えば出光興産(株)製のPW380等が挙げられる。本発明の(C)衝撃改良材への上記オイルの混合方法としては、ベレット状またはパウダー状の衝撃改良材に所望量のパラフィン系オイルを均一になるように添加し放置する方法、押出機の途中から所望量のパラフィン系オイルを添加し熔融混練する方法等挙げられるが、

これらに限定されるものではない。また、本発明において式(2)に示したような金属塩を使用しても構わない。

【0048】

【化2】

式(2)



【0049】式中、Mは銅、ニッケル、スズ、セリウム及びアルカリ金属から選ばれる1種以上の金属イオンを表し、XはCl、Br、F、I等のハロゲン化物または例えばステアレート、アセテート等のカルボキシレートである負に荷電したイオンを表し、nは1~6の整数、yはMの正イオン電荷を表す整数、zはXの負イオン電荷を表す整数である。式(2)中の金属イオンMとして好ましいのは銅及び/またはアルカリ金属であり、アルカリ金属が最も好ましい。また、Xとして最も好ましいのは、ハロゲン化イオンであり、その中でも特にヨウ素及び/または臭素が好ましく、ヨウ素が最も好ましい。

【0050】本発明で使用するこのできる金属塩の具体例としては、ヨウ化銅、塩化銅、酢酸銅、ヨウ化カリウム、ステアリン酸セリウム等が挙げられ、これらの中でもヨウ化銅、ヨウ化カリウム、臭化銅、臭化カリウム及びヨウ化ナトリウムがより好ましく、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムが最も好ましい。これらは併用しても構わない。該金属塩の好ましい配合量はポリアミド、ポリフェニレンエーテル、衝撃改良材及び、導電用炭素系フィラーの合計量100重量部に対し、2重量部未満の量である。好ましくは0.001~1重量部、より好ましくは0.001~0.5重量部である。

【0051】この金属塩の添加方法としては、(1)使用するポリアミドの重合時に添加する方法、(2)あらかじめポリアミドに高濃度で配合したマスターバッチの形態で添加する方法、(3)組成物製造時に直接添加する方法等が挙げられ、いずれの方法でも構わないが、(1)または(2)の方法が好ましい。これら手法の併用も、もちろん可能である。

【0052】本発明の樹脂組成物は、(A)ポリアミドの連続相中に、(C)衝撃改良材を内包する(B)ポリフェニレンエーテル粒子が分散している分散形態を有し、更にその(B)ポリフェニレンエーテルの全分散粒子の半数以上が1.0μm以下の分散径で分散する微細な分散状態を示している必要がある。より好ましい分散形態は、(B)ポリフェニレンエーテルの全分散粒子の半数以上が0.7μm以下の分散径で分散している状態であり、最も好ましくは、(B)ポリフェニレンエーテルの全分散粒子の半数以上が0.6μm以下の分散径で分散している状態である。(B)ポリフェニレンエーテルの全分散粒子の半数以上が1.0μm以下の分散径で

分散する微細な分散状態を示している事の確認は、以下の様な透過型電子顕微鏡観察を行うことにより容易に確認することができる。

【0053】(1)ベレット状試料の中央部を、流れ方向が観察できるように切り出した後、80℃に加熱したりんタングステン酸[12タングスト(VI)リン酸n水和物： $H_2(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$]10重量%水溶液に浸漬し、ポリアミド部分を選択的に染色する。

(2)染色された成形片ブロックを、ウルトラミクロトームを用いて超薄切片の状態に切削する。(切削条件：切削温度：0℃以下、好ましくは-30℃以下、切削厚み：60~80nm)、(3)得られた超薄切片を、透過型電子顕微鏡で撮影する。

【0054】得られた電子顕微鏡写真を元に、ポリアミド以外の部分、即ち、ポリフェニレンエーテルの個々の粒子の分散径を、最低2000個について測定する。この場合、粒子径が球状とみなせない場合には、その短径と長径を測定し、両者の和の1/2を粒子径とする。本発明においては、測定した全粒子数に対して、分散径1.0μm以下の粒子数の割合が、0.5以上である必要がある。より好ましくは、分散径0.7μm以下の粒子数の割合が、0.5以上である事であり、更に好ましくは、分散径0.6μm以下の粒子数の割合が、0.5以上である事である。

【0055】また、本発明において相溶化剤を使用する事は、微細な分散粒子径を示す樹脂組成物を得るために有効である。本発明で使用する事のできる相溶化剤とは、ポリフェニレンエーテル、ポリアミドまたはこれら両者と相互作用する多官能性の化合物であり、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの相溶化に有効とされている公知の相溶化剤は、いずれも問題なく使用することができる。具体的には、特公昭59-33614号公報、特開平8-48869号公報等に記載されている相溶化剤が上げられる。

【0056】これらに記載されている相溶化剤の中で、好ましい相溶化剤として、マレイン酸、無水マレイン酸、クエン酸が挙げられ、最も好ましい相溶化剤は無水マレイン酸である。これら、相溶化剤の好ましい量は、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの混合物100重量部に対して0.01~20重量部であり、より好ましくは0.1~10重量部である。本発明における各成分の量比は、(A)ポリアミド50~95重量部、(B)ポリフェニレンエーテル5~50重量部の合計100重量部に対し(C)衝撃改良材1~30重量部の量比である。

【0057】本発明では、上記した成分のほかに、本成分の効果を損なわない範囲で必要に応じて付加的成分を添加しても構わない。本発明中で用いることのできる付加的成分としては、ポリエステル、ポリオレフィン等の他の熱可塑性樹脂、無機充填材(タルク、カオリン、ゾ

ノトライト、ワラストナイト、酸化チタン、チタン酸カリウム、炭素繊維、ガラス繊維、着色用カーボンブラック、導電用カーボンブラック、ナノチューブカーボン、炭素繊維、グラファイトなど)、無機充填材と樹脂との親和性を高める為の公知のシランカップリング剤、難燃剤(ハロゲン化された樹脂、シリコン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、有機リン酸エステル化合物、ポリリン酸アンモニウム、赤燐など)、滴下防止効果を示すフッ素系ポリマー、可塑剤(オイル、低分子量ポリオレフィン、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等)及び、三酸化アンチモン等の難燃助剤、各種過酸化剤、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等である。

【0058】これらの成分は、(A)~(C)成分の合計量100重量部に対して、合計で50重量部を越えない範囲で添加しても構わない。また、ポリアミド相に存在させる事が良いとされている成分(例えば、PA用造核剤等の添加剤、スリップ剤、各種染料、酸化チタン、着色用カーボンブラック等の顔料及び、離型剤等)は(A)~(C)成分の合計量100重量部に対し、それぞれ10重量部を越えない範囲でポリアミド相に存在させても構わない。もちろんこれら付加的成分を2種以上併用して使用することも可能である。

【0059】本発明の組成物を得るための具体的な加工機械としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダーブラストグラフ、バンパリーミキサー等が挙げられるが、中でも二軸押出機が好ましく、特に、上流側供給口と1カ所以上の下流側供給口を備えた二軸押出機が最も好ましい。この際の溶融混練温度は特に限定されるものではないが、通常240~360℃の中から好適な組成物が得られる条件を任意に選ぶことができる。

【0060】このようにして得られる本発明の組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形、押出成形、中空成形により各種部品の成形体として成形できる。本発明の組成物は、例えば、カウル等のオートバイの外装部品用途、自動車の内装部品用途、フェンダー・ドアパネル・フロントパネル・リアパネル・ロッカーパネル・リアバンパーパネル・バックドアガーニッシュ・エンブレムガーニッシュ・燃料注入口パネル・オーバーフェンダー・アウトードアハンドル・ドアミラーハウジング・ボンネットエアインテーク・バンパー・バンパーガード・ルーフレール・ルーフレールレグ・ピラーカバー・ホイールカバー・各種エアロパーツ等の自動車外板・外装部品用途、電気・電子分野でのICトレイ材料用途等に好適に利用することがある。以下、実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明する。

【0061】

【発明の実施の形態】(ポリフェニレンエーテルの末端OH基濃度[OH]の測定)25mlメスシリンダー

に、ポリフェニレンエーテル10〜20mgを精秤し、塩化メチレンで溶解した後、25mlまでメスアップした。次に、紫外線吸収スペクトル測定装置（セル長1cm、密栓付きセル使用）を用いて、この溶液の318nmの波長における吸光度をゼロとした。その後、このセル中に、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの10重量%メタノール溶液を0.2μl加え、素早く振り混ぜた後に、再度、紫外線吸収スペクトル測定装置で318nmにおける吸光度を測定した。この時の吸光度を用いて下式（Lambert-Beerの式に基づく）より、ポリフェニレンエーテルの末端OH基濃度〔OH〕（ミリ当量/kg）を算出した。

$$[\text{OH}] = [(25 \times \text{Abs}) / (4700 \times W)] \times 10^6$$

（上式中で、Absは測定した吸光度、Wは秤量したポリフェニレンエーテルの重量、4700は吸光係数である。）

【0062】

【製造例1】ポリフェニレンエーテル-1の製造
底部に酸素吹き込み口を有し、温調用ジャケットのある25リットルの反応槽に、トルエン8.22kgと2,6-ジメチルフェノール440gを入れ、更に酸化銅5.6g、臭化水素47重量%水溶液21.6g、ブチルジメチルアミン145g、ジブチルアミン44g及びジ-*t*-ブチルエチレンジアミン13.5gを入れ、40℃に温調、攪拌しつつ酸素を6l/分の量で吹き込み、重合を開始した。

【0063】また、反応槽の気相部分には窒素を8l/分の量で吹き込んだ。酸素吹き込み開始直後より、40分の間、2,6-ジメチルフェノール35重量%トルエン溶液を、280g/分の添加速度で反応槽に添加し続けた。添加終了後に温調用ジャケット温度を50℃に上げ、更に重合を続けた。重合開始から2時間後、酸素を閉止し、触媒失活剤であるエチレンジアミン四酢酸・三カリウム塩の10重量%水溶液を400g添加することにより重合を停止した。粘調になった重合液を取り出し、メタノール中に滴下し、再沈殿させ濾別した。その固形物を、さらにメタノールで洗浄した後、濾別し、140℃で2時間真空乾燥した後、白色粉体状のPPEを得た。以下これをPPE-1と称する。この粉体のクロロホルム溶液（0.5g/dl）の30℃測定での還元粘度は、0.53であった。また、末端OH基濃度を測*

（使用した原料）

（1）ポリフェニレンエーテル（PPE）

PPE-1	還元粘度=0.53、〔OH〕=33ミリ当量/kg
PPE-2	還元粘度=0.42、〔OH〕=48ミリ当量/kg
PPE-3	還元粘度=0.47、〔OH〕=75ミリ当量/kg
PPE-4	還元粘度=0.36、〔OH〕=108ミリ当量/kg

【0068】

（2）ポリアミド（PA）

*定したところ、33ミリ当量/kgであった。

【0064】

【製造例2】ポリフェニレンエーテル-2の製造
2,6-ジメチルフェノール35重量%トルエン溶液添加後の温調用ジャケット温度を60℃にした以外は、すべて製造例1と同様に実施し、白色粉体状のPPEを得た。以下これをPPE-2と称する。この粉体のクロロホルム溶液（0.5g/dl）の30℃測定での還元粘度は、0.42であった。また、末端OH基濃度を測定したところ、48ミリ当量/kgであった。

【0065】

【製造例3】ポリフェニレンエーテル-3の製造
重合時間を2時間30分にした以外は、重合停止までは、すべて製造例1と同様に実施した。ポリフェニレンエーテルの末端OH基の調整のため、重合停止後、温調用ジャケットの温度を70℃に上げ、1時間30分の間、攪拌を続けた。高温攪拌後の溶液を取り出し、メタノール中に滴下し、再沈殿させ濾別した。その固形物を、さらにメタノールで洗浄した後、濾別し、140℃で2時間真空乾燥した後、白色粉体状のPPEを得た。以下これをPPE-3と称する。この粉体のクロロホルム溶液（0.5g/dl）の30℃測定での還元粘度は、0.47であった。また、末端OH基濃度を測定したところ、75ミリ当量/kgであった。また、重合直後のポリフェニレンエーテルも別途サンプリングし、還元粘度を測定したところ0.68であった。

【0066】

【製造例4】ポリフェニレンエーテル-4の製造
重合停止までは、すべて製造例2と同様に実施した。ポリフェニレンエーテルの末端OH基の調整のため、重合停止後、温調用ジャケットの温度を60℃に上げ、2時間攪拌を続けた。高温攪拌後の溶液を取り出し、メタノール中に滴下し、再沈殿させ濾別した。その固形物を、さらにメタノールで洗浄した後、濾別し、140℃で2時間真空乾燥した後、白色粉体状のPPEを得た。以下これをPPE-4と称する。この粉体のクロロホルム溶液（0.5g/dl）の30℃測定での還元粘度は、0.36であった。また、末端OH基濃度を測定したところ、108ミリ当量/kgであった。また、重合直後のポリフェニレンエーテルも別途サンプリングし、還元粘度を測定したところ0.58であった。

【0067】

- PA-1 数平均分子量 (M_n) = 14,000
 末端アミノ基濃度 $[NH_2] = 28$ ミリ等量/kg
 末端カルボキシル基濃度 $[COOH] = 116$ ミリ等量/kg
 微量成分: 銅系熱安定剤 100 ppm 含有
 スリッ剤 (ステアリン酸金属塩) 800 ppm 含有
- PA-2 数平均分子量 (M_n) = 9,200
 末端アミノ基濃度 $[NH_2] = 56$ ミリ等量/kg
 末端カルボキシル基濃度 $[COOH] = 66$ ミリ等量/kg
 微量成分: 銅系熱安定剤 100 ppm 含有
 スリッ剤 (ステアリン酸金属塩) 800 ppm 含有
- PA-3 数平均分子量 (M_n) = 15,000
 末端アミノ基濃度 $[NH_2] = 72$ ミリ等量/kg
 末端カルボキシル基濃度 $[COOH] = 48$ ミリ等量/kg
 微量成分: 銅系熱安定剤 100 ppm 含有
 スリッ剤 (ステアリン酸金属塩) 800 ppm 含有

【0069】

(3) 衝撃改良材

- SEBS-1 結合形式 = 3 型 (a b a 型) ブロック
 [a 成分がスチレンブロック, b 成分がエチレンブチレンブロック]
 スチレン含有量 = 33 重量%
 ビニル含量の合計量 = 33 重量%
 数平均分子量 = 180,000
- SEBS-2 結合形式 = 4 型 (a b a b 型) ブロック
 [a 成分がスチレンブロック, b 成分がエチレンブチレンブロック]
 スチレン含有量 = 35 重量%
 ビニル含量の合計量 = 36 重量%
 数平均分子量 = 120,000
 パラフィンオイル = 商品名 PW-380 出光興産 (株) 製
 パラフィンオイル含有量 = 33 重量%

(4) 相溶化剤 (MAH と略記)

MAH 無水マレイン酸 [日本油脂 (株) 製]

【0070】

【実施例 1】上流側に 1 カ所と、押出機中央部に 1 カ所の供給口を有する二軸押出機 [ZSK-40: ウェルナー & フライデラー社製 (ドイツ)] のシリンダー温度を上流側供給口 (以下、単に Top-F と略す) より下流側供給口 (以下、単に Side-F と略す) までを 320℃、Side-F よりダイまでを 280℃に設定し、Top-F より、PPE-1 と SEBS-1 及び MAH を表 1 記載の割合でドライブレンドし供給し溶融混練し、Side-F より PA-1 を表 1 記載の割合となるよう供給し溶融混練し、ペレット化した。なお、このときのスクリュール回転数は 300 回転/分であり、また、揮発分除去のため Side-F の直前および Side-F とダイの間の 2 カ所に真空ベントを取り付け、真空吸引を行った。得られたペレットを、以下の項目について測定し、結果を表 1 に記載した。

【0071】(電子顕微鏡観察) 得られたペレットの中央部を、流れ方向に対して垂直の方向に観察できるようにトリミングし、これを、80℃に加熱したりんたん

ステン酸 $[12 \text{ タングスト (VI) リン酸 } n \text{ 水和物: } H_2(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O]$ 10 重量%水溶液に浸漬し、ポリアミド部分を選択的に染色した。次に染色された成形片ブロックを、ウルトラミクロトームを用いて超薄切片の状態に切削 (切削条件: 切削温度: -30℃, 切削厚み: 70 nm) し、得られた超薄切片を、透過型電子顕微鏡で撮影した。得られた電子顕微鏡写真を元に、染色されていない部分、即ち、ポリフェニレンエーテル相の個々の粒子の分散径を、2016 個について測定した。測定した全粒子数に対して、分散径 1.0 μm 以下の粒子数は 1553 個であり、その割合は 0.77 であった。表 1 には、「分散径 1 μm 以下の割合」として記載した。

【0072】(リサイクル性試験) 押出で得られたペレットを、シリンダー温度 290℃、金型温度 80℃に設定した射出成形機 [IS-80EPN: 東芝機械 (株) 社製 (日本)] を用いて、128 mm、幅 12.8 mm、厚み 3.2 mm の短冊状成形片を 400 本成形し、この内、5 本をリワークなしの Izod 衝撃強度測定に

供した。表1には、単に「Izod衝撃強度」として記載した。また、残りの短冊状成形片すべてを粉碎し粒状にした後、同方向回転二軸押出機〔PCM-30：池貝鉄工（株）社製〕を用いて、ペレット化した。このペレットで再度、長さ128mm、幅12.8mm、厚み3.2mmの短冊状成形片を300本成形し、うち5本をリワーク1回のIzod衝撃強度測定に供した。表1には、「1回リワーク後 Izod」として記載した。さらに、残りの短冊状成形片すべてを粉碎し、同様にペレット化した。このペレットで、長さ128mm、幅12.8mm、厚み3.2mmの短冊状成形片を成形し、この成形片をリワーク2回のIzod衝撃強度測定に供した。なお、Izod衝撃試験はASTM D648に準拠して実施した。表1には、「2回リワーク後 Izod」として記載した。

【0073】（面衝撃試験）押出で得られたペレットを、シリンダー温度290℃、金型温度80℃に設定した射出成形機〔IS-80EPN：東芝機械（株）社製（日本）〕を用いて、長さ90mm、幅50mm、厚さ2.5mmの平板状成形片に成形し、グラフィックインパクトテスター〔東洋精機製作所（株）製〕を用いて面衝撃強度を測定した。なお、アニール後の面衝撃強度は、面衝撃試験前に平板状成形片を、ギアオープンに入れ、190℃で5時間の空气中で加熱した事だけが異なる。試験方法は次の通りである。直径が40mmのサンプルホルダーに試験片をはさみ、先端径が13mmの*

*球形のストライカー（重量6.5kg）を、試験片の上方100cmの高さより自由落下させ、試験片を破壊させ、その際に、破壊に要した全エネルギーを測定し、全吸収エネルギーとして表示した。

【0074】この試験を10枚のサンプルで実施し、10回のデータのうち最大値と最小値を除いた8回の測定値の加算平均をもって、そのサンプルの全吸収エネルギー値とした。また、この測定で破壊された試験片の破壊状況を観察し、延性破壊と脆性破壊に大別し、10枚の試験片のうち、延性破壊をした試験片の枚数の割合から延性率を計算した。

延性率〔％〕＝延性破壊をした枚数／10×100

表1には、アニール前の結果は、「アニール前 面衝撃強度」及び「延性率」として記載し、アニール後の結果は「アニール後 面衝撃強度」及び「延性率」として記載した。

【0075】

【実施例2～5及び比較例1、2】配合組成を表1に記載した割合に変更した以外はすべて実施例1と同様に実施し、電子顕微鏡にて分散径1.0μm以下の粒子割合、リサイクル性、面衝撃強度、アニール後の面衝撃強度を測定した。測定結果は、表1の各実施例及び比較例の組成の下段に併記した。

【0076】

【表1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	実施例5	比較例2
Top-F								
PPE-1	重量部	40	40	40	40			
PPE-2	重量部					40		
PPE-3	重量部						40	
PPE-4	重量部							40
SEBS-1	重量部	10						
SEBS-2	重量部		10	10	10	10	10	10
MAH	重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Side-F								
PA-1	重量部	50	50			50	50	50
PA-2	重量部			50				
PA-3	重量部				50			
[NH2]/[OH]	—	0.85	0.85	1.70	2.12	0.58	0.37	0.26
分散径1μm以下の割合	—	0.77	0.82	0.78	0.81	0.57	0.59	0.23
アニール前								
面衝撃強度	J	39	43	48	53	45	42	40
延性率	%	80	100	100	100	100	100	100
アニール後								
面衝撃強度	J	40	42	45	39	40	42	24
延性率	%	80	100	100	40	100	80	20
Izod衝撃強度	J/m	520	550	540	750	600	500	480
1回リワーク後 Izod	J/m	530	540	650	340	620	460	210
2回リワーク後 Izod	J/m	490	510	570	350	540	480	170

【0077】

【発明の効果】本発明の組成物は、ポリアミドの連続相中にポリフェニレンエーテルを特定の分散状態で分散させ、更にポリフェニレンエーテルとポリアミドのそれぞ

れの末端基濃度とそれらの末端基濃度比を特定の範囲に限定することにより、アニール後の面衝撃性及びリサイクル性に優れた樹脂組成物が得られることが判る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 L 71:12
91:08)

識別記号

F I

キーワード (参考)